BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DES

CHLORPIKRIN'S.

HABILITATIONSSCHRIFT

ZUR

ERLANGUNG DER „VENIA LEGENDI"

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I/B.

VON

DR. KARL ELBS

im Juli 1883.

FREIBURG i. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0087

Die aromatischen Nitrokörper gehören zu den am leichtesten zugänglichen und desshalb auch am besten untersuchten Körperklassen; ein viel weniger bearbeitetes Gebiet der organischen Chemie sind die Nitroderivate der Fettreihe; von conjugirten Kohlenwasserstoffen, welche im Fettrest eine Nitrogruppe angelagert haben, sind vollends gar keine Vertreter bekannt.

Der vorliegenden Arbeit lag die Absicht zu Grunde, diese Lücke auszufüllen unter Verwendung des Chlorpikrins als Ausgangsmaterial.

Einige hiermit nicht im Zusammenhang stehende Abschweifungen wurden gemacht, weil sich zeigte, dass das Verhalten des Trichlornitromethans, obwohl es schon mehrfach Gegenstand von Untersuchungen war, nach vielen Richtungen hin noch unbekannt ist.

An dieser Stelle mögen die wichtigsten Arbeiten über Chlorpikrin eine kurze Erwähnung finden.

Entdeckt wurde der Körper im Jahre 1848 von Stenhouse, welcher ihn als das Hauptprodukt der Einwirkung von Chlorkalklösung auf Pikrinsäure erhielt. Später fand Kekulé, dass er auch entsteht, wenn man Weingeist mit Kochsalz und Salpetersäure[1]) oder Chloral mit konzentrirter Salpetersäure[2]) erwärmt.

Geisse[3]) untersuchte das Verhalten des Chlorpikrins gegen Reduktionsmittel; er erhielt bei Anwendung von

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 101, 212.
[2]) „ „ „ „ „ 106, 144.
[3]) „ „ „ „ „ 109, 282.

Eisenfeile und Essigsäure oder Eisenvitriol und Kalilauge reines Methylamin, bei Anwendung von saurem schwefligsaurem Ammon aber eine Säure, deren Untersuchung jedoch nicht zum Abschluss gebracht wurde.

Bassett[1]) gelang es, aus Chlorpikrin und Natriumäthylat den theoretisch höchst interessanten Orthokohlensäureäthylester zu gewinnen:

$$CCl_3NO_2 + 4C_2H_5ONa = C(OC_2H_5)_4 + 3\,NaCl + NaNO_2.$$

Der nämliche Forscher liess essigsaures Kalium[2]) und Cyankalium[3]) auf das Trichlornitromethan einwirken; für die Umsetzung im erstern Falle giebt er die Gleichung:

$$CCl_3NO_2 + 9\,CH_3COOK + 3\,C_2H_5OH = 3\,KCl + KNO_2 + K_2CO_3 + 3(CH_3COOK\,.\,CH_3COOH) + 3CH_3COOC_2H_5.$$

Mit Cyankalium soll ein Körper von der Zusammensetzung $CCl(CN)_2NO_2$, also ein Dicyanchlornitromethan entstehen, das aber nicht völlig rein erhalten wurde.[4])

Hofmann[5]) stellte durch Erhitzen von Chlorpikrin mit alkoholischem Ammoniak Guanidin dar; die Zersetzung verläuft im Sinne folgender Gleichung:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 132, 56.

[2]) „ „ „ 138, 255.

[3]) Zeitschr. f. Chemie, 1866, 590.

[4]) Die Existenz eines Dicyanchlornitromethans muss sehr zweifelhaft erscheinen; sie würde der von Claus aufgefundenen Gesetzmässigkeit widersprechen, dass an ein Kohlenstoffatom sich nur eine CN-Gruppe anlagern kann. Mir gelang es bei Wiederholung der Basett'schen Versuche nicht, ein analysirbares Produkt zu gewinnen; da diese Reaktion meinem Ziele fernlag, konnte ich mich auf eine eingehende Untersuchung derselben nicht einlassen.

[5]) Ann. Chem. Pharm. 139, 111.

$$CCl_3NO_2 + 3\,NH_3 = C\begin{cases} NH_2 \\ NH.HCl \\ NH_2 \end{cases} + 2HCl + HNO_2.$$

Neutrales schwefligsaures Kalium bildet mit Chlorpikrin nach Rathke[1]) als Hauptprodukt „nitroformendisulfonsaures Kalium“ von der Formel:

$$CH(NO_2)\,(SO_3K)_2.$$

Eingehende Beobachtungen über diese interessante Verbindung liegen bisher nicht vor.

Um das Eingangs erwähnte Ziel vorliegender Arbeit, die Darstellung conjugirter Kohlenwasserstoffe mit einer Nitrogruppe im fetten Reste, zu erreichen, boten sich zunächst folgende drei Wege dar:

1. Die Fittig'sche Methode zur Darstellung conjugirter Kohlenwasserstoffe.

2. Die Einwirkung halogensubstituirter Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe auf metallorganische Verbindungen von analoger Zusammensetzung wie das Natriumnitromethan, wie solche voraussichtlich aus dem Chlorpikrin zu erhalten waren.

3. Die von Friedel und Crafts angegebene Synthese mittels Chloraluminium.

Das erforderliche Chlorpikrin stellte ich anfänglich selbst dar nach der von Hofmann gegebenen Vorschrift;[2]) später bezog ich dasselbe von der Firma „Salzmann & Krüger in Fürstenberg a. d. O.“; einmalige fraktionirte Destillation reichte hin, um es in genügender Reinheit zu erhalten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 161, 153.

[2]) Ann. 139 S. 111 Anmerkung.

I.

Synthetische Versuche mit Chlorpikrin nach der Fittig'schen Methode.

Brombenzol

mit Chlorpikrin und Natrium.

In absolutem Aether wurde Brombenzol und Chlorpikrin gelöst und ein Ueberschuss von Natrium, in dünne Scheiben geschnitten, allmälig eingetragen. In der Kälte fand fast gar keine, und selbst beim Erwärmen auf den Siedepunkt des Aethers nur schwache Einwirkung statt.

Um eine höhere Temperatur in Anwendung bringen zu können, wurde desshalb als Lösungsmittel Benzol anstatt des Aethers verwendet, ohne dass der Erfolg wesentlich besser gewesen wäre. Es hatte sich zwar Halogennatrium gebildet und die Benzollösung hinterliess beim Abdestilliren aus dem Oelbade einen braungelben Rückstand; derselbe erwies sich aber als stickstofffrei und wurde darum keiner nähern Untersuchung unterworfen.

Möglicherweise konnte die Reaktion leichter von statten gehen, wenn statt des Brombenzols ein gewöhnliches Halogenalkyl verwendet wurde.

Versuche mit Bromäthyl führten jedoch zu negativen Resultaten. Blos das Aethylbromid wurde durch das Natrium angegriffen, die Gesammtmenge des Chlorpikrins fand sich unverändert wieder vor.

Nachdem auf diese Weise festgestellt war, dass das Chlorpikrin ungeeignet zur Fittig'schen Synthese ist, wurde versucht eine Natriumdichlornitromethan darzustellen.

Chlorpikrin wurde in Benzol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Natrium am Rückflusskühler erwärmt; die Einwirkung war geringfügig.

Es wurde desshalb reines, unverdünntes Chlorpikrin in oben erwähnter Weise behandelt; nach kurzer Zeit begann eine Reaktion, die aber durch Abkühlung nicht zu mässigen war und mit einer Explosion endigte. In der Kälte dagegen trat kaum eine merkliche Umsetzung ein.

Die Versuche, an Stelle eines Chloratomes im Trichlornitromethan ein Silberatom einzuführen, verliefen gleichfalls ganz ohne Erfolg.

Die bisher beschriebenen, ausschliesslich negativen Resultate konnten ihren Grund darin haben, dass das Chlorpikrinmolekül, sobald eines der drei völlig gleichwerthigen Chloratome durch ein Metallatom verdrängt wird, auf der Stelle ganz zerfällt. War diese Vermuthung richtig, so stand zu hoffen, dass man zum Ziele gelangen werde, wenn man zuerst eines oder zwei der Chloratome durch Brom, Jod oder eine halogenähnliche Atomgruppe ersetzte.

Versuche wurden gemacht mit Jodkalium, Bromammonium und Rhodanammonium. (Bromammonium statt Bromkalium kam zur Verwendung, weil das Ammoniumsalz in verdünntem Alkohol sich besser löst, als das Kaliumsalz; für den beabsichtigten Zweck ist diese Aenderung völlig gleichgültig.)

2.

Jodkalium
mit Chlorpikrin und Alkohol.

Jodkalium und Clorpikrin zu gleichen Theilen in alkoholischer Lösung erwärmt, wirken in der Weise aufeinander ein, dass Chlorkalium, salpetersaures und kohlensaures Kalium sich bilden, während sich Jod aus-

scheidet. Von jodhaltigen Körpern konnte nur Jodoform rein erhalten werden; ein fast farbloses Oel, das durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen war, bestand aus einem nicht zu trennenden Gemisch von Chlorpikrin mit Jodsubstitutionsprodukten. Das Jodoform ist wohl als sekundäres Produkt aufzufassen, entstanden durch Einwirkung von freiem Jod und kohlensaurem Kalium auf den als Lösungsmittel dienenden Alkohol.

Die Umsetzung des Jodkaliums mit Chlorpikrin geht, allerdings ziemlich langsam, schon in der Kälte vor sich.

Bromammonium

mit Chlorpikrin und Alkohol

am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht, zeigte keine sichtbare Veränderung. Nach 4tägigem Kochen wurde durch Zusatz von viel Wasser ein röthliches Oel ausgefällt. Die Untersuchung der wässrigen Lösung ergab, dass der grösste Theil des Bromammoniums noch unverändert vorhanden war; dem entsprechend bestand auch das Oel der Hauptsache nach aus Chlorpikrin, dem geringe Mengen bromhaltiger Produkte anhafteten, was sich einfach durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Zusatz von Salzsäure und Chlorwasser nachweisen liess.

Rhodanammonium

mit Chlorpikrin und Alkohol

gemischt zeigt sofort Einwirkung. Die Lösung färbt sich gelb und ist nach 1tägigem Erwärmen am Rückflusskühler zu einem goldgelben Brei geworden. Das Gemenge wurde filtrirt, der Rückstand auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, wodurch sich viel Chlorammonium löste; der in Wasser unlösliche Theil erwies sich auch in andern Lösungsmitteln, ausgenommen concentrirte

Schwefelsäure, völlig unlöslich. Aus der fast farblosen Lösung in Schwefelsäure fiel durch Wasserzusatz der gelbe Körper unverändert wieder aus; derselbe war durch dieses Verhalten unzweifelhaft als Pseudosulfocyan charakterisirt. Das alkoholische Filtrat wurde mit Wasserdampf destillirt; man erhielt so ein farbloses Oel, das aber aus einem Gemenge verschiedener Körper bestand. Um eine erfolgreiche Trennung durch fraktionirte Destillation zu ermöglichen, wurden mehrere Versuche in grösserem Massstabe angestellt unter mannigfach abgeänderten Umständen und mit wechselndem Mengenverhältniss von Chlorpikrin und Rhodanammonium. Die Resultate waren wesentlich gleich. Es war beobachtet worden, dass eine sehr schwache, aber stetige Gasentwicklung die Reaktion begleite. Desshalb wurde das aus dem Kühler entweichende Gas aufgefangen und untersucht; dasselbe bestand grösstentheils aus Stickoxyd.

Das in einer Menge von ungefähr 65 Grm. gewonnene Oel wurde der fraktionirten Destillation unterworfen; es gelang, das Produkt frei von Chlorpikrin zu erhalten; aber wie schon frühere Versuche gezeigt hatten, siedete es von 115°—130° C. ohne Andeutung eines constanten Siedepunktes; oberhalb 130° C. trat Zersetzung ein und wenn z. B. die Fraktion von 115°—120° C. wiederum fraktionirt destillirt wurde, versiedete dieselbe von 115°—130° C. mit Hinterlassung eines undestillirbaren Rückstandes.

Es wurde darum auf die weitere Untersuchung dieses Oeles verzichtet, zumal das Arbeiten damit äusserst unangenehm ist, da die Dämpfe die Schleimhäute heftig angreifen und einen ganz unausstehlichen Geruch besitzen.

Soviel hatte sich aus den oben mitgetheilten Reaktionen ergeben, dass das Chlorpikrin sich geradezu wie

ein Oxydationsmittel verhalten kann, weil eben die Nitrogruppe in Folge der Nachbarschaft der drei Chloratome nur sehr locker gebunden ist.

An dieser Stelle mögen einige Angaben über das Verhalten des Chlorpikrin's zu Natriumhydrat, Natriumisoamylat und Phenolkalium Platz finden, obwohl sie abseits von dem Wege liegen, der zum vorgesteckten Ziele führt. Da einmal das zu diesen Versuchen erforderliche Material zur Verfügung stand und interessante Aufschlüsse zu erwarten waren, so wurde es für angezeigt erachtet, eine kleine Abschweifung zu machen, bevor die synthetischen Versuche fortgesetzt wurden.

1.

Natriumhydrat und Chlorpikrin.

Wässrige Natronlauge greift das Chlorpikrin kaum an. Alkoholische Natronlauge dagegen bewirkt nach einiger Zeit in der Kälte, weit rascher beim Erwärmen, Zersetzung in Chlornatrium, salpetrigsaures und kohlensaures Natrium; daneben bildet sich in sehr geringer Menge ein kampherartiger, krystallisirender Körper. Im Wesentlichen findet die Umsetzung nach folgender Gleichung statt:

$$CCl_3NO_2 + 6NaOH = 3NaCl + NaNO_2 + Na_2CO_3 + 3H_2O.$$

Treffen weniger als 6 Mol. NaOH auf je 1 Mol. CCl_3NO_2, so bleibt ein entsprechendes Quantum Chlorpikrin unzersetzt.

Versetzt man eine Lösung von Chlorpikrin in Aceton mit gepulvertem Kaliumhydrat, so findet eine äusserst heftige Reaktion statt, die sich leicht bis zur Explosion steigert; das Aceton nimmt, wie sich nachträglich herausstellte, nicht Theil an der Umsetzung

und kann durch jedes beliebige indifferente Lösungsmittel, wie Aether, Benzol, Ligroin ersetzt werden. Die Produkte sind die nämlichen wie bei der Zersetzung durch alkoholische Natronlauge; von dem kampherartigen Körper bildeten sich auch hier nur sehr geringe Mengen.

Amylalkohol
mit Natrium und Chlorpikrin.

Basset[1]) hatte durch Einwirkung von Natrium und Chlorpikrin auf Aethylalkohol den Orthokohlensäureäthylester dargestellt; die Reaktion verlief nicht ganz glatt, doch war die Ausbeute eine ziemlich befriedigende. Nach Analogie dieses Vorganges musste aus Amylalkohol der Orthokohlensäureamylester erhalten werden. Es wurde genau nach Basset's Vorschrift[2]) verfahren; dabei trat sofort ein sehr störender Uebelstand ein; die Reaktion verläuft nämlich bei weitem nicht so rasch, wenn Amylalkohol zur Verwendung kommt, wie dies beim Aethylalkohol der Fall ist. In Folge dessen hat der nascirende Wasserstoff, der sich beim Eintragen der Natriumstücke entwickelt, stundenlang Zeit, das Chlorpikrin zu reduziren und es entweichen fortwährend alkalisch reagirende Gase durch den Kühler. Als einfachstes Abhilfsmittel erschien es, das Natriumisoamylat herzustellen und das fertige Amylat zur Reaktion zu verwenden.

Reiner Gährungsamylalkohol wurde mit Natrium in Stücken versetzt und zur Unterstützung der Umsetzung gegen Ende im Oelbade auf 130° C. erhitzt. Nach dem Erkalten stellte das Natriumisoamylat eine hellgraue, steinharte Masse dar, welche zerschlagen wurde. Unter guter Abkühlung liess man langsam die berechnete Menge

[1]) Chem. Soc. J. XVII. 198.
[2]) Ann. 132, S. 54.

Chlorpikrin, gelöst in sehr viel Amylalkohol, zufliessen. Die Einwirkung war sehr heftig. Das Reaktionsprodukt, ein dicker, weisser Brei, wurde abgesaugt; der Rückstand war ein Gemisch von Chlornatrium mit salpetrigsaurem Natrium nebst einer geringen Menge von Natriumsalzen organischer Säuren. Das Filtrat enthielt noch etwas Natriumamylat, zu dessen Zerstörung Kohlensäure eingeleitet wurde. Bei der fraktionirten Destillation begann das Oel bei 96° C. zu sieden; doch war im Ganzen die bis 130° C. übergehende Menge eine sehr geringe; von 130°—132° C. destillirte eine grosse Menge Isoamylalkohol; bei 180° C. begann der Rückstand sich zu bräunen. Um einer Zersetzung vorzubeugen, wurde der Apparat mit einer Wasserluftpumpe bis auf etwa 15m/m Quecksilberdruck ausgepumpt; nun destillirte bei 120° C. eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruche über unter Zurücklassung einer geringen Menge Schmiere.

Das auf diese Weise gereinigte Produkt liess sich nunmehr ohne nennenswerthe Zersetzung auch bei gewöhnlichem Luftdrucke destilliren und zeigte hierbei den constanten Siedepunkt 224°—225° C. Dies deutete darauf hin, dass es reiner Kohlensäureisoamylester sei; die Analyse erhob diese Vermuthung zur Gewissheit:

Angewandte Substanz: 0,3535 Grm.

Gefunden $CO_2 = 0{,}8464$ Grm. entsprechend 65,0% C

„ $H_2O = 0{,}3594$ Grm. „ 11,3% H

Berechnet für $(C_5H_{11})_2CO_3$		Gefunden:
C%	65,3	65,0
H%	10,9	11,3.

Orthokohlensäureisoamylester war also nicht entstanden. Mehrfache Abänderungen der Versuchsbedingungen lieferten kein anderes Resultat.

Phenolkalium und Chlorpikrin.

Theoretisch lag die Möglichkeit folgender 3 Umsetzungen vor:

1. $CCl_3NO_2 + 3\,KOC_6H_5 = (C_6H_5O)_3CNO_2 + 3\,KCl.$
2. $CCl_3NO_2 + 4\,KOC_6H_5 = (C_6H_5O)_4C + KCl + KNO_2.$
3. $CCl_3NO_2 + C_6H_5OK + 3\,KOH =$
$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases} + 3\,KCl + KNO_2 + H_2O.$

Nach den bisher gemachten Erfahrungen erschien im Verlauf der Reaktion nach Gleichung 1 und 2 sehr unwahrscheinlich, während Gleichung 3 eine der Reimer-Tiemann'schen Synthese analoge Umsetzung vorführt, welche ziemlich sicher zu erwarten stand. Denn da Chlorpikrin ganz entschieden reaktionsfähiger ist als Tetrachlorkohlenstoff, so war nicht abzusehen, welcher Umstand die Bildung der Para- und Orthooxybenzoësäure verhindern sollte.

Wässrige Lösungen von Phenolkalium und Kaliumhydrat erwiesen sich als ungeeignet; ebenso der Zusatz berechneter Mengen gepulverten festen Kaliumhydrates zu den Gemischen von Phenol und Chlorpikrin, weil die Einwirkung mit explosionsartiger Heftigkeit stattfindet.

Aus diesem Grunde gelangten ausschliesslich Lösungen der Reagentien in 90procentigem Alkohol zur Verwendung.

1.

Ein Gemenge von je 3 Mol. Phenolkalium auf 1 Mol. Chlorpikrin in alkoholischer Lösung setzt sich bei gewöhnlicher Zimmertemperatur schon ziemlich rasch um. Die anfänglich gelbliche Farbe geht durch rothbraun in dunkelgrün über, nach 30 Stunden reagirt die Masse sauer und das noch in Lösung befindliche Chlor-

pikrin bleibt auch beim Erwärmen unzersetzt. Beim Filtriren blieb auf dem Filter eine braune Masse, welche durch Waschen mit Aether weiss wurde und lediglich aus Chlorkalium mit etwas salpetrigsaurem Kalium bestand. Aus dem Filtrat wurde durch viel Wasser ein dickes, schwarzbraunes Oel ausgefällt. Durch Destillation mit Dampf liess sich dasselbe trennen in eine übergehende gelbe Flüssigkeit und ein zurückbleibendes, braunes Harz. Dasselbe war unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether. Von alkalischen Flüssigkeiten wurde es sehr leicht aufgenommen, durch Säuren wieder unverändert gefällt. Stickstoff enthielt es keinen.

Das Destillat wurde mit wässriger Kalilauge geschüttelt; hierbei blieb unverändertes Chlorpikrin ungelöst zurück; die alkalische Lösung enthielt hauptsächlich Phenol. Einige Tropfen wurden mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, wodurch man eine rothbraune Lösung erhielt, welche auf Zusatz von Kalilauge blau wurde; damit war das Vorhandensein von Nitrosophenol nachgewiesen.

2.

Phenolkalium und Chlorpikrin wurden im Verhältniss von je 4 Mol. C_6H_5OK auf 1 Mol. CCl_3NO_2 in Alkohol gelöst. Der Verlauf der Reaktion und die Produkte waren im wesentlichen die gleichen wie beim vorigen Versuch, nur wurde beträchtlich mehr von dem braunen Harze erhalten. Wenn man das Gemisch von Phenolkalium und Chlorpikrin erhitzte, bis die Reaktion stürmisch wurde und dann bei gewöhnlicher Temperatur kurze Zeit stehen liess, so war die Umsetzung vollendet; die Resultate blieben die nämlichen.

3.

Phenolkalium, Chlorpikrin und Kaliumhydrat wurden in dem Verhältniss in Alkohol gelöst, wie es die Bildung einer Oxybenzoësäure erfordert. Bis zum Eintritt energischer Reaktion wurde gelinde erwärmt. Auch hier waren die Reaktionsprodukte im Ganzen die schon bekannten; ausser dem braunen Harze liess sich aber diesmal eine sehr geringe Menge einer bei 204—208° C. schmelzenden, in fast farblosen Prismen krystallisirenden Säure gewinnen, welche man wohl als Paraoxybenzoësäure ansprechen darf; zu einer Elementaranalyse reichte die Menge nicht aus. Bei den aus der alkoholischen Lösung ausgefallenen Salzen fand sich kohlensaures Kalium, ein Beweis, dass ein Theil des Chlorpikrins vollständiger Zersetzung anheimgefallen war. Einige weitere Versuche unter abgeänderten Bedingungen führten zu keinem bessern Erfolge. Immerhin kann es noch nicht als sicher festgestellt betrachtet werden, dass Oxybenzoësäuren aus Chlorpikrin und Phenolkalium überhaupt nicht in nennenswerther Menge gewonnen werden können. Mir erschien es blos desshalb geboten, weitere Experimente in dieser Richtung abzubrechen, weil sie nicht in den Rahmen vorliegender Arbeit unmittelbar gehören.

Aus dem Harze, welches bei allen oben angeführten Operationen sich gebildet hatte, liess sich auf keine Weise ein einheitlicher Körper isoliren.

Die theerartige dunkelbraune Masse wird von wässriger Kali- und Natronlauge und von Ammoniakflüssigkeit leicht mit brauner Farbe aufgenommen. Beim Eindunsten bleibt ein schwarzes Pulver, wenn Kalilauge als Lösungsmittel verwendet worden war; dasselbe wird an der Luft feucht und ist in Wasser leicht löslich. Säuren fällen aus dieser Lösung wieder das unveränderte Harz. In warmer concentrirter Schwefelsäure

ist die Masse ziemlich leicht löslich, scheint aber dadurch theilweise sulfonirt zu werden, indem Wasser nur theilweise Fällung bewirkt. Kalte, rauchende Salpetersäure greift das Harz äusserst heftig an; um die Einwirkung zu mässigen, wurde dasselbe zuerst in Eisessig gelöst und dann die Salpetersäure langsam eingetragen. Man erhielt so ein Gemenge von Nitrokörpern, das ziemlich schwierig krystallisirte; besser krystallisirten die Kalium- und Bariumsalze. Eine Trennung war nicht durchzuführen.

Pikrinsäure hatte ich stets, wenn auch in geringer Menge, gebildet.

Synthesen
mit Chlorpikrin mittels Chloraluminium.

1.
Benzol
mit Chlorpikrin und Chloraluminium.

Mischt man Chlorpikrin im Verhältniss von 4—5 Molekülen C_6H_6 auf 1 Molekül CCl_3NO_2 und setzt dem Gemenge nach und nach Chloraluminium zu, so tritt Braunfärbung ein und es beginnt unter spontaner Erwärmung eine energische Chlorwasserstoffentwicklung.

Ist im Verlauf mehrerer Stunden etwa so viel Chloraluminium zugesetzt, als das Gewicht des angewendeten Chlorpikrin's beträgt, — falls das Chloraluminium nicht mehr frisch ist, sondern durch häufiges Oeffnen der Flasche Feuchtigkeit angezogen hat, braucht man eine weit grössere Menge, — so erwärmt man noch einen halben Tag gelinde auf dem Wasserbade und giesst dann unter guter Abkühlung vorsichtig Wasser in kleinen Gaben zu der dickflüssigen Reaktionsmasse. Sobald durch weitern Wasserzusatz keine sichtbare Reaktion mehr eintritt, destillirt man anhaltend mit Wasserdampf, wodurch man ein aus zwei Schichten bestehendes Destillat und einen weichen, schwarzbraunen Rückstand erhält.

Bei der Untersuchung erwies sich die untere Schicht des Destillates als eine wässrige Lösung von viel Salzsäure und wenig salpetriger Säure, die obere als eine Lösung von wenig Chlorpikrin in viel Benzol, verunreinigt durch eine geringe Menge gelber Schmiere, deren Natur nicht festgestellt werden konnte.

Der Destillationsrückstand wurde in möglichst wenig warmem Aether gelöst und bis zur beginnenden Trübung

mit Alkohol versetzt. Zuerst schied sich ein krystallinisches Pulver aus, dann grosse braune Krystalle.

Das krystallinische Pulver zeigte den Schmelzpunkt 154° C. und liess sich durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in fast farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 161° C. gewinnen. In Eisessiglösung mit Chromsäure gekocht, blieb die Substanz unverändert; das gleiche war der Fall, als der Körper mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt wurde, wobei er sich leicht mit tiefgelber Farbe löste.

Diese Eigenschaften liessen die Verbindung als Triphenylcarbinol erkennen, was die Analyse auch bestätigte:

Angewandte Substanz: 0,2525 Grm.

Gefunden CO_2 = 0,8135 Grm., entsprechend 87,8% C.
„ H_2O = 0,1505 Grm., „ 6,6% H.

Berechnet für $(C_6H_5)_3COH$:	Gefunden:
C% = 87,7	87,8
H% = 6,1	6,6.

Die grossen braunen, in Aether-Alkohol sehr leicht löslichen Krystalle hatten den Schmelzpunkt 86° C., welcher durch einmaliges Umkrystallisiren auf 91° C. stieg; sie bestanden also aus Triphenylmethan.

Zur Controle wurde noch aus ihnen die Benzolverbindung und das Triphenylcarbinol dargestellt. 5 Grm. der Substanz wurden in Eisessig gelöst und mit überschüssiger Chromsäure gekocht; auf Zusatz von viel Wasser fielen etwa 5 Grm. eines weissen Niederschlages aus, der durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt den Schmelzpunkt 161° C. zeigte, also reines Carbinol war.

Die Mutterlauge, aus welcher Triphenylcarbinol und Triphenylmethan auskrystallisirt waren, enthielt eine geringe Menge eines gelben Oeles, welches zum grössten

Theil aus Diphenylmethan bestand, das aber nicht völlig frei von Beimengungen erhalten wurde.

Das ursprüngliche Reaktionsprodukt war nicht völlig in Aether löslich gewesen, sondern hatte einen braunen, pulverigen Rückstand gelassen. Dieser löste sich mit Ausnahme etwas unorganischer, aus dem Chloraluminium stammender Substanz, leicht in Benzol, schied sich aber daraus wieder als Firniss ab; ein zu näherer Untersuchung geeignetes Material liess sich nicht daraus gewinnen. Man wird diesen in geringer Menge auftretenden Körper wohl als ein Condensationsprodukt des Triphenylmethans auffassen dürfen, wie es ja bei der Darstellung des genannten Kohlenwasserstoffes mittels der Chloraluminiumreaktion aus Chloroform in grosser Menge entsteht und ein lästiges Nebenprodukt bildet.

Ein Triphenylnitromethan, auf dessen Darstellung es abgesehen war, liess sich nicht auffinden. Es kam nun darauf an, festzustellen, ob ein Triphenylnitromethan, auch bei abgeänderten Versuchsbedingungen überhaupt gar nicht entsteht, also die Umsetzung nicht nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_6 + CCl_3NO_2 = (C_6H_5)_3\,CNO_2 + 3HCl$$

verläuft, oder ob dieser Körper bei der angegebenen Verarbeitung des Reaktionsproduktes sich zersetzt; dafür schien nämlich die Beobachtung zu sprechen, dass gleich bei Beginn der Destillation mit Wasserdampf unter heftigem Aufschäumen eine ziemliche Menge brauner Dämpfe von Untersalpetersäure durch den Kühler entwichen.

Beim nächsten Versuche wurde darum das Reaktionsprodukt nicht mit Wasser versetzt und mit Dampf destillirt, sondern vorsichtig mit Vermeidung jeder heftigen Einwirkung in eine Schicht Aether eingegossen, die auf Wasser schwamm, und die ätherische Lösung mittels eines Scheidetrichters von der wässrigen ge-

trennt. Allein auch hierbei wurde ausser Triphenylmethan und Triphenylcarbinol keine andere Substanz in nennenswerther Menge gewonnen.

Die Abspaltung der Nitrogruppe des Chlorpikrin's muss also schon bei der Reaktion selbst vor sich gehen. Ein weiterer Versuch gab darüber Aufschluss, in welcher Weise dieser Vorgang stattfindet:

100 Grm. CCl_3NO_2 wurden mit 250 Grm. C_6H_6 gemischt und nach und nach die erforderliche Menge Chloraluminium eingetragen. Die entweichenden Gase wurden nicht, wie sonst, durch eine Glasröhre in's Freie geleitet, sondern genöthigt, zuerst eine U-Röhre mit Wasser und dann eine solche mit Kalilauge zu durchstreichen; hierbei ergab sich, dass mit dem Chlorwasserstoff Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs entwichen, welche in den Röhren als salpetrige Säure nachzuweisen waren und dass nebenbei ein Gas unabsorbirt austrat, welches nichts anderes als Stickstoff sein konnte.

Wenn man auf je 1 Molekül Chlorpikrin je 3 Moleküle Benzol in Anwendung bringt, so verläuft die Reaktion ganz analog, nur entsteht mehr Triphenylcarbinol als bei Ueberschuss von Benzol. Nimmt man noch weniger Benzol, so bleibt eine entsprechende Menge Chlorpikrin unzersetzt.

Die Ausbeute an dem Gemenge von Triphenylmethan und Triphenylcarbinol ist eine gute. So wurden z. B. aus 50 Grm. CCl_3NO_2, 150 Grm. C_6H_6 und 55 Grm. Al_2Cl_6 40 Grm. Triphenylmethan und 9 Grm. Carbinol erhalten. Das Verhältniss von Kohlenwasserstoff zu Carbinol variirt beträchtlich auch bei ganz unmerklichen Aenderungen der Versuchsbedingungen; im Allgemeinen erhält man mehr von ersterem als von letzterem. Ein Ueberschuss von Benzol ist förderlich für den ruhigen Gang der Operation; man gewinnt das nicht in Reaktion

eingetretene Benzol wieder bei der Destillation mit Wasserdampf; Zusatz von viel Chloraminium vermehrt die Ausbeute ebensowenig wie längeres Erhitzen auf dem Wasserbade. Der einzige Vortheil dabei ist der, dass das Produkt fast völlig frei von Schmieren erhalten wird und desshalb leicht und schön krystallisirt; dafür erhält man aber auch einen beträchtlicheren, in Aether unlöslichen Rückstand, der nicht zu verwerthen ist.

Was die Trennung von Triphenylmethan und Tripbenylcarbinol anbelangt, so wurden verschiedene Methoden angewendet.

Durch fraktionirte Lösung und fraktionirte Krystallisation sind die beiden Verbindungen verhältnissmässig leicht und rasch zu trennen, da in einem Gemisch von Aether und Alkohol der Kohlenwasserstoff leicht, das Carbinol schwer löslich ist; man kann sogar aus einer warmen, ätherischen Lösung des Gemisches den grössten Theil des Carbinols durch kalten Alkohol ausfällen und erhält nachher aus der Lösung das Triphenylmethan fast rein in schönen Krystallen. Ein Nachtheil haftet jedoch dieser Methode an; man verschwendet grosse Mengen Aether und Alkohol, weil nur bei freiwilliger Verdunstung der Lösungsmittel brauchbare Produkte zu erhalten sind.

Unbequem ist die Trennung mittels warmer concentrirter Schwefelsäure; das Carbinol löst sich darin ziemlich leicht mit brauner Farbe, obenauf schwimmt der geschmolzene Kohlenwasserstoff als dickes, dunkles Oel. Abgesehen davon, dass diese beiden Schichten nicht sauber von einander zu scheiden sind, stellt sich noch der weitere Uebelstand heraus, dass sowohl das mit Wasser ausgefällte Carbinol als der zurückgebliebene Kohlenwasserstoff durch unerquickliche, schwarze Schmieren verunreinigt sind.

Controlversuche mit einem Gemische von ganz reinem Carbinol und Methan haben gezeigt, dass der vorerwähnte Uebelstand hierbei nicht auftritt; die reinen Körper lassen sich ganz bequem trennen, das Rohprodukt aber ist ungeeignet dazu.

Allen Anforderungen entsprechen zwei Methoden, welche nicht auf eine Trennung des Gemisches abzielen, sondern auf die Verwandlung desselben in lauter Carbinol oder lauter Kohlenwasserstoff.

Will man das Reaktionsprodukt auf Triphenylcarbinol verarbeiten, so löst man den Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf ohne Weiteres in siedendem Eisessig, filtrirt durch Glaswolle und setzt so lange Chromsäure unter fortwährendem Kochen zu, als noch rasche Oxydation stattfindet; dann giesst man in viel kaltes Wasser ein, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn zuerst mit roher Salzsäure, dann mit Wasser aus und erhält so ein Präparat vom Schmelzpunkt 159°—161° C., also von genügender Reinheit.

Ein Vorversuch hatte ergeben, dass man durch Destillation von reinem Triphenylcarbinol mit Zinkstaub eine gute Ausbeute an reinem Triphenylmethan erhält.

Dementsprechend ist die einfachste Methode, das Rohprodukt auf Triphenylmethan zu verarbeiten, folgende: die Harzmasse wird geschmolzen und eine Zeit lang auf einer Temperatur von etwa 110°—120° C. erhalten, um alles Wasser zu vertreiben; nach dem Erkalten zerschlägt man den Kuchen und reibt die Stücke mit der Hälfte ihres Gewichtes Zinkstaub zusammen. Das Gemenge wird aus einer Glasretorte, die in ein passendes Luftbad eingesetzt wird, destillirt. Der als hellgelbe Flüssigkeit übergegangene Kohlenwasserstoff erstarrt beim Erkalten krystallinisch und dürfte für die meisten Zwecke genügend rein sein; durch einmaliges Umkrystallisiren

aus Alkohol erhält man ihn in grossen, völlig farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 93° C. Die Lösung zeigt eine schöne, himmelblaue Fluorescenz, welche nur bei vollständiger Reinheit auftritt.

Die beschriebene Darstellungsweise des Triphenylmethans scheint unter den bisher bekannten die geeignetste zu sein, sofern eine billige Bezugsquelle von Chlorpikrin zu Gebote steht. Vor der analogen Methode mittels Chloroform hat sie den Vorzug besserer Ausbeute und weit rascheren Verlaufs der Arbeit. Dazu kommt noch, dass mannigfaltige Abänderungen der Versuchsbedingungen nur das Verhältniss zwischen Kohlenwasserstoff und Carbinol, nicht aber die Gesammtausbeute wesentlich beeinflussen, während bei der Herstellung aus Chloroform geringe, anscheinend bedeutungslose Umstände das Resultat sehr verschlechtern können.

Gefährlich ist das Arbeiten mit grössern Mengen Chlorpikrin in keiner Weise; nur zwei Phasen des Prozesses erheischen einige Vorsicht: das Eintragen von Chloraluminium darf nicht zu rasch nacheinander und nicht in zu grossen Portionen erfolgen, weil sich sonst, namentlich im Anfange der Einwirkung und wenn das Chloraluminium ganz frisch ist, die Reaktion bis zu explosionsartiger Heftigkeit steigert und das Gemisch gewaltsam umhergeschleudert wird.

Ferner darf das Eintragen von Wasser nur in das vollständig erkaltete Reaktionsgemisch stattfinden, nur allmälig und unter guter Abkühlung, weil andernfalls die Masse rasch in's Sieden kommt und zum Kolben hinausgeworfen wird.

2.

Naphtalin

mit Chlorpikrin und Chloraluminium.

Die Reaktion verläuft ganz analog wie bei Anwendung von Benzol; verwandt wurden je 1 Mol. (50 Grm.) CCl_3NO_2 auf 4 Mol. (180 Grm.) $C_{10}H_8$.

Man bedarf einer verhältnissmässig grössern Menge von Chloraluminium und einer längern Erwärmung auf dem Wasserbade, um die Einwirkung zu Ende zu führen. Auf den ersten Zusatz von Chloraluminium schmilzt das Gemisch zu einer dunkel blaugrünen Flüssigkeit zusammen, welche im Verlaufe der 2—3 Tage dauernden Einwirkung sich immer mehr verdickt und völlig schwarz färbt.

Das meiste überschüssige Naphtalin wird durch Destillation mit Wasserdampf entfernt; vollständig lässt sich dies auf solche Weise nicht erreichen, weil mit der Abnahme des Naphtalingehaltes der Schmelzpunkt fortwährend steigt, so dass man einen schwarzen Kuchen erhält, dessen Inneres sich der Wirkung des Dampfes entzieht.

Zum Zwecke der Reinigung hat es sich am geeignetsten erwiesen, die zerschlagene Harzmasse in warmes Chloroform einzutragen, worin sie sich grösstentheils leicht löst und diese Lösung in eine grosse Menge kalten Alkohols einzufiltriren; man erhält so einen graugelben Niederschlag und eine braune Lösung, welche fast sämmtliches Naphtalin, Harz u. dergl. enthält und eine schöne, blaugrüne Fluorescenz zeigt. Mit dem Niederschlag führt man die gleiche Operation nochmals aus, um ihn möglichst frei von Asche und anderen Beimengungen zu gewinnen. Er stellt ein hell gelblichgraues Pulver dar, das schwerlöslich ist in Aceton, noch schwerer in Aether und gar nicht löslich in Alkohol und Petrol-

äther, dagegen leicht aufgenommen wird von Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Nitrobenzol. Aus der Lösung in siedendem Aceton scheidet sich der Körper bei freiwilliger Verdunstung als bräunlichgelbes, krystallinisches Pulver ab; dasselbe backt bei 180° C. zusammen und ist bei 278° C. völlig gesschmolzen.

Nach Analogie der Reaktion mit Benzol zu schliessen, war die Substanz entweder Trinaphtylmethan oder Trinaphtylcarbinol oder ein Gemenge von beiden. Die Analyse entschied, dass ziemlich reines Trinaphtylcarbinol vorlag.

I. Angewandte Substanz: 0,1254 Grm.
Gefunden CO_2 = 0,4201 Grm. = 91,3% C.
„ H_2O = 0,0633 Grm. = 5,5% H.

II. Angewandte Substanz: 0,1824 Grm.
Gefunden CO_2 = 0,6027 Grm. = 90,2% C.
„ H_2O = 0,0843 Grm. = 5,2% H.

Berechnet für:

	$(C_{10}H_7)_3CH$	$(C_{10}H_7)_3COH$
C%	94,4	90,7
H%	5,0	5,3.

Gefunden:

	I.	II.
C%	91,3	90,2
H%	5,5	5,2.

Das Trinaphtylcarbinol erwies sich sehr wenig reaktionsfähig und ist es darum vorerst noch nicht gelungen, den Körper selbst oder eines seiner Derivate im Zustande völliger Reinheit darzustellen.

Löst man das Carbinol in reinem Toluol und fügt metallisches Natrium zu, so kann man die Lösung längere Zeit im Sieden erhalten, ohne dass das geschmolzene Natrium merklich angegriffen würde; das Gleiche

gilt übrigens auch, wie ein Gegenversuch zeigte, für das Triphenylcarbinol.

Eine Lösung des Trinaphtylcarbinols in Xylol wurde mit überschüssigem Benzoylchlorid ½ Tag lang im Sieden erhalten, dann in viel kalten Alkohol eingegossen und mit Alkohol der entstandene, hellbraune Niederschlag gut ausgewaschen. Es war hierbei, wie zu erwarten, der Benzoësäuretrinaphtylmethylester entstanden; denn ein Theil des Produktes lieferte, mit alkoholischer Kalilauge verseift, benzoësaures Kalium; allein die Reaktion war nur unvollständig vor sich gegangen, wie eine mit der Substanz angestellte Analyse erwies.

In rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,50 löst sich das Carbinol, wird aber nicht nitrirt, sondern nur in Schmiere verwandelt, wie dies auffallenderweise auch vom Triphenylcarbinol gilt.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte das Trinaphtylcarbinol nicht, beim Erhitzen aber nimmt sie eine ziemlich beträchtliche Menge davon mit schwarzbrauner Farbe auf. Allein auf Zusatz von Wasser fällt kein Niederschlag aus, das Carbinol ist also sulfonirt worden. Die braune wässrige Lösung wurde mit kohlensaurem Baryt gekocht, das Filtrat eingedampft; weder das Barytsalz noch die freie Sulfonsäure konnten vorerst zur Krystallisation gebracht werden. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Trinaphtylcarbinol wesentlich vom Triphenylcarbinol, welches mit concentrirter Schwefelsäure stundenlang erwärmt werden kann, ohne einer merklichen Sulfonirung zu unterliegen.

In siedendem Eisessig löst sich das Trinaphtylcarbinol ziemlich schwer; auf Zusatz von Chromsäure findet lebhafte Kohlensäureentwicklung statt; setzt man die Oxydation unter Erwärmen auf dem Wasserbade mehrere Stunden lang fort, sättigt durch kohlensauren

Kalk den grössten Theil der freien Essigsäure und schüttelt mit Aether aus, so erhält man durch Verdunsten der ätherischen Lösung eine geringe Menge einer in farblosen Nadeln krystallisirenden Säure, deren nähere Untersuchung ausgeführt werden wird, sobald mehr Material zur Verfügung steht.

Es war nach den früheren Versuchen mit dem Triphenylcarbinol zu erwarten, dass auch die entsprechende Trinaphtylverbindung durch Destillation mit Zinkstaub in den Kohlenwasserstoff übergeführt werden könnte. Dies ist in der That der Fall; allein die Ausbeute bleibt unter allen Umständen ziemlich gering. Dies rührt davon her, dass die Reduktion erst bei beginnender Rothgluth vor sich geht und das entstandene Trinaphtylmethan auch erst bei so hoher Temperatur abdestillirt, wobei ein Theil verkohlt, ein anderer Theil in einfachere Kohlenwasserstoffe sich spaltet, wie ja auch eine nicht unbeträchtliche Menge Naphtalin im Destillate sich vorfindet. Man reinigt das erhaltene Rohprodukt am einfachsten durch Waschen mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, Auflösen in Chloroform, Ausfällen durch Alkohol und Krystallisation des Niederschlages aus Aceton. Das reine Trinaphtylmethan bildet kleine, gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 228° C. Dieselben lösen sich sehr leicht in Benzol, Toluol, Nitrobenzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aceton und Eisessig, noch schwerer in Aether, kaum in Alkohol und Petroläther. In all diesen Lösungsmitteln ist der Kohlenwasserstoff leichter löslich, wie das entsprechende Carbinol. Die Lösungen besitzen alle eine schöne, blaue Fluoreszenz.

Phosphorpentachlorid

wirkt auf eine Lösung von Trinaphtylcarbinol in Chloroform ziemlich energisch ein; es entweichen Ströme von Chlorwasserstoff.

Schüttelt man mit Wasser aus, um die Phosphorverbindungen zu entfernen und überlässt die Chloroformlösung der freiwilligen Verdunstung, so bleibt ein schwarzer Theer zurück, der aus einem Gemenge verschiedener Substanzen besteht, die noch nicht getrennt werden konnten. Nachgewiesen wurde, dass die Umsetzung nicht einfach nach folgender Gleichung verlief:

$(C_{10}H_7)_3COH + PCl_5 + PCl_3O + HCl + (C_{10}H_7)_3CCl$;

denn durch Kochen mit Wasser war nicht alles Cl als Chlorwasserstoff unter Bildung von Carbinol zu entfernen, wie dies doch der Fall sein musste nach Analogie mit der entsprechenden Triphenylverbindung; es musste auch Wasserstoff im Naphtalinkern durch Chlor substituirt worden sein.

3.

Phenanthren

mit Chlorpikrin und Chloraluminium.

Die Einwirkung verläuft ziemlich langsam und erfordert 2—3 Tage langes Erwärmen auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Zusatz von Aluminiumchlorid. Anfänglich bildet das Gemisch eine dicke, tief indigoblaue Flüssigkeit, wird aber später ganz schwarz und harzartig.

Man destillirt mit Wasserdampf, um etwa unverändertes Chlorpikrin zu entfernen und namentlich um das Aluminiumchlorid möglichst vollständig in wässerige Lösung zu bekommen.

Den gröblich gepulverten Harzkuchen kocht man mit Alkohol aus, wodurch man den grössten Theil des unveränderten Phenanthren's wegschafft.

Den Rückstand löst man in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff auf und filtrirt unter Umrühren in Alkohol, wodurch man einen hellgrauen Niederschlag erhält; man saugt denselben ab und wäscht ihn mit Alkohol aus.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers sind genau die nämlichen wie beim Trinaphtylcarbinol; auch seine sonstigen Eigenschaften erweisen sich analog und man wird darum, obgleich die Substanz bisher noch nicht in analysenreinem Zustande gewonnen wurde, dieselbe doch als rohes Triphenanthrylcarbinol ansprechen dürfen.

Charakteristisch ist, dass durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure der Niederschlag sich sofort blauschwarz färbt.

Versuche mit andern aromatischen Kohlenwasserstoffen sind im hiesigen Universitäts-Laboratorium bereits im Gange.

Es lag nahe, festzustellen, ob und innerhalb welcher Grenzen die Chloraluminiumreaktion verwendber bleibt, wenn keine aromatischen Kohlenwasserstoffe, sondern Substitutionsprodukte derselben in Reaktion gebracht werden. Zur Anwendung kamen: Phenol, β-Naphtol, Nitrobenzol, Anilin, essigsaures Anilin.

Phenol
mit Chlorpikrin und Chloraluminium.

Bei analogem Verlauf der Reaktion war als Produkt zu erwarten: ein Gemenge von Leukaurin und Aurin, oder einer der beiden Körper allein. Das Experiment zeigte, dass hauptsächlich Aurin sich bildet.

Auf ein Gemisch von Chlorpikrin und geschmolzenem Phenol im Verhältniss von 1 Mol. CCl_3NO_2 auf 3 Mol. C_6H_5OH wirkt Chloraluminium ziemlich träge ein und man muss mindestens 2—3 Tage auf dem Wasserbade erwärmen, verbraucht auch das doppelte Gewicht des verwendeten Chlorpikrins an Chloraluminium, um eine annähernd vollständige Umsetzung zu erreichen. Der Rückstand von der Destillation mit Dampf wird grob

gepulvert, mit verdünnter Salzsäure tüchtig ausgekocht, in wässerigem Ammoniak gelöst, mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag, um ihn möglichst aschenfrei zu erhalten, schliesslich mehrmals aus Essigsäure oder aus Alkohol umkrystallisirt. Eine geringe Menge Thonerde wird hartnäckig zurückgehalten und um dieselbe völlig zu entfernen, muss man den grössten Theil des Produktes preisgeben.

Die reine Substanz zeigte alle die charakteristischen Eigenschaften des Aurins; die Analyse ergab darauf stimmende Werthe:

Angewandte Substanz = 0,2243 Grm. Gefunden CO_2 = 0,6435 Grm. entsprechend C = 78,2%, gefunden H_2O = 0,0993 Grm. entsprechend H = 4,9%.

Berechnet für $(C_6H_4OH)_2COC_6H_4$	Gefunden
C = 78,6%	78,2%
H = 4,8 „	4,9 „

β-Naphtol
mit Chlorpikrin und Chloraluminium.

Der ganze Verlauf war der nämliche, wie bei Verarbeitung von gewöhnlichem Phenol; allein das Produkt war eine schwarze Schmiere, aus der sich kein einheitlicher Körper gewinnen liess. Das Vorhandensein eines dem Aurin entsprechenden Naphtaurins bleibt dadurch ausgeschlossen, dass die Masse keine der für die Aurine so charakteristischen Reaktionen gab.

Nitrobenzol
mit Chlorpikrin und Chloraluminium.

Nitrobenzol wurde mit Chlorpikrin im Verhältniss von 4 Mol. auf 1 Mol. gemischt. Chloraluminium reagirte in der Kälte fast gar nicht; beim Erwärmen auf dem

Wasserbade trat eine schwache Salzsäureentwicklung ein, welche aber bald wieder nachliess; schliesslich wurde unter erneutem Zusatz von Aluminiumchlorid 3 Stunden lang im Oelbade auf 130° C. erhitzt. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging noch ziemlich viel unverändertes Nitrobenzol und Chlorpikrin über; der braune, feste Rückstand wurde zuerst mit Salzsäure, dann mit verdünntem Alkohol ausgekocht und stellte nun ein hellbraunes, ziemlich aschefreies Pulver dar. Eine qualitative Prüfung zeigte, dass es weder aus Trinitrotriphenylmethan noch aus Trinitrotriphenylcarbinol bestand, was doch bei normalem Verlauf der Umsetzung zu erwarten war. Eine Wiederholung des Versuchs in grösserem Massstabe wird weitern Aufschluss gewähren.

Anilin
mit Chlorpikrin und Chloraluminium.

Anilin, mit Chlorpikrin gemischt, schien auf Zusatz von Chloraluminium anfänglich gar nicht zu reagiren; nach einigen Minuten jedoch färbte sich die Masse plötzlich, das Chloraluminium löste sich und es trat Explosion ein. Einige wiederaufgefundene Scherben des Gefässes waren mit einer schwarzen Kruste überzogen; dieselben wurden mit Wasser gekocht, wobei keine merkliche Lösung eintrat; gleichwohl nahm das Wasser die bekannte fuchsinrothe Farbe an, dürfte also doch etwas salzsaures Triamido-Triphenylcarbinol aufgenommen haben. Es steht also zu erwarten, dass man auf diesem Wege Rosaniline darstellen kann, wenn man nur die Heftigkeit der Einwirkung mässigt durch Verdünnung mit einem indifferenten Lösungsmittel. Allein hier liegt gerade die Schwierigkeit; die gewöhnlichen Lösungsmittel sind sämmtlich ungeeignet, weil sie sich eben gegen Chloraluminium nicht indifferent verhalten.

Am ehesten schien noch Petroläther brauchbar; ein Vorversuch zeigte jedoch, dass auch dieses Gemenge von Fettkohlenwasserstoffen mit Chlorpikrin in Gegenwart von Chloraluminium unter Salzsäureentwicklung in Umsetzung tritt.

Essigsaures Anilin
mit Chlorpikrin und Chloraluminium.

Auch hier zeigte das Gemenge auffallend lange gar keine Veränderung; es wurde desshalb ganz gelinde erwärmt; nach kurzer Zeit ging plötzlich das Aluminiumchlorid in Lösung, der Kork, welcher die zur Fortleitung der Salzsäure bestimmte Röhre trug, wurde fortgeschleudert, eine rothe Flamme schlug zum Kolbenhalse heraus und unter Ausstossung eines dicken, schwarzen Rauches brannte die Reaktionsmasse ab, ohne dass eine Explosion eintrat. Ein zweiter, mit aller Vorsicht angestellter Versuch führte zu keinem besseren Resultate.

Ein Vorrath von mehreren hundert Gramm Triphenylmethan gab Veranlassung zur Darstellung von Derivaten dieses Kohlenwasserstoffes.

Zunächst wurde unternommen, das Triphenylmethylamin herzustellen. Es war zu hoffen, dass dieser Körper, welcher interessant ist als ein Repräsentant der wenigen bis jetzt bekannten aromatischen Amine, deren Amidogruppe im Fettrest lagert, die angenehmen Eigenschaften der übrigen Triphenylmethanverbindungen auch besässe, nämlich relativ grosse Beständigkeit und ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit.

Um vom Kohlenwasserstoff zum Triphenylmethylamin zu kommen, erschien es am einfachsten, zuerst das einzige vorhandene Methylwasserstoffatom durch Brom zu er-

setzen und dann mittels Ammoniak an seine Stelle die Amidogruppe einzuführen.

Zur Beschaffung des erforderlichen Triphenylmethylbromides erwies sich die Methode von Schwarz[1]) als sehr gut und bequem, sobald Sonnenschein zur Verfügung steht. Sonnenlicht aber ist, worauf schon Schwarz aufmerksam gemacht hat, eine unerlässliche Bedingung für einen befriedigenden Verlauf der Operation. Wenn man nämlich genöthigt ist, bei gewöhnlichem Tageslichte zu arbeiten, so geht die Reaktion, die sonst gewöhnlich in einer bis längstens 2 Stunden vollendet ist, sehr langsam vor sich und neben der Bromirung im Methylrest tritt auch solche in den Benzolkernen ein; überdies sind die beiden gebromten Produkte in solchem Falle noch von einer unerquicklichen dunkelbraunen Schmiere begleitet. Eine Trennung der beiden Bromkörper gelingt nur ungenügend und unter grossen Verlusten; denn das Triphenylmethylbromid veräthert sich mit Alkoholen unter Austritt von Bromwasserstoff, mit Wasser, Alkalien und Säuren geht es rasch in das ausserordentlich beständige Triphenylcarbinol über. Bei ungünstiger, trüber Witterung wurde das Triphenylmethylbromid nach den Angaben von Kölliker[2]) durch Bromiren des Kohlenwasserstoffs bei hoher Temperatur dargestellt. Das Verfahren liefert eine vorzügliche Ausbeute — man erhält leicht 130% des angewandten Triphenylmethans an reinem Bromid — erfordert aber unbedingt ein reines Ausgangsmaterial, was bei der Schwarz'schen Methode nicht der Fall ist.

[1]) Ber. d. dtsch. ch. G. XIV. 1520.

[2]) Alf. Kölliker, Inaug.-Diss., Würzburg 1883.

Eine Lösung von rohem Triphenylmethylbromid in Benzol erwärmt sich beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas von selbst und trübt sich durch ausgeschiedenes Bromammonium. Um die Umsetzung vollständig zu machen, erwärmt man gegen Ende noch etwas am Rückflusskühler auf dem Wasserbade unter fortwährendem Einleiten von Ammoniak. In einer halben Stunde ist die Operation beendet. Man filtrirt, wäscht das Bromammonium mit etwas Benzol aus und leitet durch das Filtrat, nachdem man es zur Vertreibung von absorbirtem Ammoniak kurze Zeit erwärmt hat, einen raschen Strom von trockenem Chlorwasserstoff. Die Flüssigkeit gesteht zu einem gelblichen Brei; man filtrirt und wäscht mit Aether aus, wodurch man das salzsaure Salz frei von anhängender Schmiere als fast farbloses Pulver erhält, dessen Schmelzpunkt bei 244°—250° C. liegt.

Sehr vereinfacht wird das Verfahren, wenn man reines Triphenylmethylbromid verwendet. Man leitet in die Lösung desselben in Benzol zuerst $^1/_2$ Stunde lang trockenes Ammoniakgas, dann Wasserdampf; das gebildete Bromammonium löst sich, das Benzol destillirt über und die freie Base Triphenylmethylamin bleibt als gelbliches Oel zurück, welches beim Erkalten erstarrt und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Aether rein erhalten wird.

Das **salzsaure Triphenylmethylamin** ist in Alkohol sehr leicht löslich; kochendes Wasser nimmt ziemlich viel davon auf, scheidet aber beim Erkalten den grössten Theil davon wieder ab in Form von schönen, farblosen, flachen Nadeln, welche an Luft und Licht sich allmälig fleischroth färben. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt das Salz beim freiwilligen Verdunsten in grossen, farblosen Prismen, welche aber schlecht ausgebildet sind.

Wässeriges Ammoniak scheidet aus der Lösung des Salzes die Base in weissen Flocken ab, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Bei raschem Eindampfen dieser Lösungen erhält man das **Triphenylmethylamin** in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 106° C. Lässt man eine ätherische Lösung langsam eindunsten, so krystallisiren grosse, durchsichtige Prismen von ungewöhnlich schöner Ausbildung.

Eine Elementaranalyse ergab:

Angewandte Substanz 0,2140 Grm.

Gefunden CO_2 = 0,6890 Grm. entsprechend 87,9% C.

„ H_2O = 0,1344 Grm. „ 6,6% H.

Berechnet für $(C_6H_5)_3CNH_2$:

88,0% C

6,6% H.

Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so erhält man einen orangegelben, aus kleinen, glänzenden Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher in Wasser sehr schwer, in absolutem Alkohol leicht löslich ist.

Das Platindoppelsalz sintert bei 120° C. zusammen unter Wasserabgabe, wird bei 200° C. braun, ist aber bei 340° C. noch nicht geschmolzen, anscheinend ohne völlig zersetzt zu sein.

Ohne dass es äusserlich sichtbar ist, sind die Krystalle des Doppelsalzes äusserst hygroskopisch, sowohl wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet worden sind, als nach Vertreibung des Krystallwassers durch Erhitzen auf 130°—140° C.

Angewandte Substanz, durch 12stündiges Stehen im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet 0,5290 Grm.

Gewichtszunahme durch Stehen an freier Luft:

Nach einer viertel Stunde . . . . 0,0100 Grm.
„ 11 Stunden . . . . . 0,0380 Grm.

Durch abermaliges 12stündiges Stehen im Vacuum wieder auf das alte Gewicht gebracht . . . . . 0,5291 Grm.

Gewichtsverlust durch Erhitzen, erst 2 Stunden auf 110° C., dann eine viertel Stunde auf 130° C. . . . . 0,0260 Grm.

Gewichtszunahme durch Stehen an freier Luft:

Nach 1 Minute . . . . . 0,0015 Grm.
„ einer viertel Stunde . . . . 0,0060 Grm.

Die Platinbestimmung der bei 130° C. getrockneten Substanz ergab:

I. Angewandt 0,1285 Grm.
Gefunden Pt = 0,0255 Grm. = 19,8% Pt.

II. Angewandt 0,3290 Grm.
Gefunden Pt = 0,0648 Grm. = 19,7% Pt.

III. Angewandt 0,1907 Grm.
Gefunden Pt = 0,0377 Grm. = 19,8% Pt.

Die Formel $[(C_3H_5)_3CNH_2 . HCl]_2PtCl_4$ verlangt:

Pt = 21,1%
C = 49,1 „
H = 3,9 „

An der Methode der Platinbestimmung konnte es nicht liegen, dass der Platingehalt zu nieder gefunden wurde; um weitern Aufschluss über die Verbindung zu bekommen, wurde eine Elementaranalyse gemacht; dieselbe ergab:

Angewandte Substanz, bei 140° C. getrocknet: 0,2709 Grm.

Gefunden CO_2 = 0,4503 Grm. entsprechend 45,3% C.
„ H_2O = 0,1158 Grm. „ 4,9% H.

Der Rückstand im Schiffchen betrug 0,0680 Grm. Derselbe erwies sich jedoch als ein Gemenge von Platin mit Kupferoxyd und wurde darum zur Entfernung des letzteren mit verdünnter Salpetersäure digerirt; er betrug jetzt noch 0,0542 Grm. entsprechend 20,0% Pt.

Der Platin- und Kohlenstoffgehalt wurden also zu niedrig gefunden für das Platindoppelsalz des Triphenylmethylamins; jedoch stehen Platin und Kohlenstoff im Verhältniss von 1 Atom des letzteren auf 38 des letzteren, wie dies bei einem Triphenylmethanderivat der Fall sein muss.

Zunächst drängte sich die Vermuthung auf, es sei ein bromhaltiger Körper beigemischt; denn bei der Darstellung des Triphenylmethylbromids entsteht immer etwas Tribromtriphenylmethylbromid, welches zur Bildung von Tribromtriphenylmethylamin hätte Veranlassung geben können. Allein das salzsaure Salz, von welchem ein Theil zur Herstellung des Platindoppelsalzes gedient hatte, erwies sich als völlig bromfrei.

Mittlerweile gab eine andere Beobachtung befriedigende Aufklärung über diese befremdenden Analysenresultate. Das salzsaure Salz war, um dasselbe zuverlässig rein zu erhalten, mehrmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt worden; hierbei blieb jeweils ein in Wasser unlöslicher Rückstand; derselbe wurde in Alkohol gelöst und durch Erkalten dieser Lösung in schönen farblosen Prismen erhalten, welche bei **164°** bis **166° C.** schmolzen. Alle Eigenschaften des Körpers sprachen für das Triphenylcarbinol, nur erschien der Schmelzpunkt um 3°—5° C. zu hoch; es wurde desshalb

eine Verbrennung gemacht, welche bewies, dass wirklich das Carbinol vorlag.

Angewandte Substanz: 0,2451 Grm.
Gefunden CO_2: 0,7845 Grm. = 87,8% C.
„ H_2O: 0,1410 Grm. = 6,4% H.

Berechnet für $(C_6H_5)_3COH$:
87,8% C
6,6% H.

Also zersetzt sich das salzsaure Triphenylmethylamin durch Kochen mit Wasser allmählich in Triphenylcarbinol und Chlorammonium nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_5)_3CNH_2 . HCl + H_2O = NH_4Cl + (C_6H_5)_3COH.$$

Ein Versuch zeigte für das Platindoppelsalz genau das analoge Verhalten:

$$[(C_6H_5)_3CNH_2 . HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O = 2(C_6H_5)_3COH + (NH_4Cl)_2PtCl_4.$$

Erhitzt man das Doppelsalz auf höhere Temperatur, so geht allerdings ein Theil des Krystallwassers weg, wie der Gewichtsverlust beweist; ein anderer Theil des Wassers aber tritt in Reaktion und es kommt gar kein einheitliches Produkt zur Analyse, sondern ein Gemenge von Platinsalmiak und Carbinol, dessen Gehalt an Platin und Kohlenstoff natürlich zu nieder gefunden werden muss.

Das Platindoppelsalz ist viel leichter zersetzbar als das salzsaure Salz; filtrirt man z. B. eine alkoholische Lösung der Doppelverbindung in kaltes Wasser, so fällt ein gelber Niederschlag aus, der aber schon zum grössten Theile aus Umsetzungsprodukten besteht.

Mit Aether lässt sich der gelben Masse zuerst Triphenylcarbinol entziehen, hierauf mit Alkohol

das noch unzersetzte Doppelsalz, der krystallinische Rückstand besteht aus Ammoniumplatinchlorid.

Am einfachsten erhält man die Platinverbindung rein, wenn man eine ätherische Lösung des Triphenylmethylamins mit einer angesäuerten; alkoholischen Platinchloridlösung versetzt und ruhig stehen lässt; nach kurzer Zeit hat sich das Doppelsalz in schönen, orangegelben Nadeln abgesetzt und kann abfiltrirt werden.

Nachdem einmal erkannt worden war, dass das Triphenylmethylamin gegen Wasser und Säuren sich nicht wie eine gewöhnliche Aminbase, sondern wie ein Säureamid verhält, war der Weg gewiesen, den man einschlagen musste, um reine Salze zu gewinnen. Es wurde die ätherische Lösung der Base mit der ätherischen oder, wenn erforderlich, alkoholischen Lösung der Säure zusammengebracht und der entstandene Niederschlag sofort abfiltrirt; die reinen Salze lassen sich dann bei gehöriger Vorsicht aus Alkohol, ja selbst aus Wasser ohne wesentliche Zersetzung umkrystallisiren.

Eigenthümlich ist, dass das salzsaure Salz, welches beim Stehen mit ganz verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure ziemlich rasch zersetzt wird, sich durch rauchende Salzsäure aus seiner wässerigen Lösung fast völlig unverändert als weisses, krystallinisches Pulver ausfällen lässt.

Rein dargestellt wurden bis jetzt noch das oxalsaure und essigsaure Triphenylmethylamin nach der oben angegebenen Methode.

Das **oxalsaure Salz** bildet ein blendendweisses, in Alkohol auch in der Wärme sehr schwer lösliches Pulver; beim Erkalten der heissen alkoholischen Lösung scheidet es sich in farblosen, körnigen harten Krystallen ab. Beim Erhitzen im Oelbade bleibt die Verbindung unzersetzt, bis bei 253° C. plötzlich unter starkem Schäumen Schmelzung eintritt. Die farblose Flüssigkeit erstarrt nach

dem Erkalten allmählich krystallinisch. Ob hierbei Umsetzung nach folgender Gleichung eingetreten ist:

$$\begin{array}{l} COOH \cdot NH_2C(C_6H_5)_3 \\ | \\ COOH \cdot NH_2C(C_6H_5)_3 \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{l} CO - NHC(C_6H_5)_3 \\ | \\ CO - NHC(C_6H_5)_3 \end{array}$$

also ein Hexaphenyldimethyloxamid sich gebildet hat, wird die weitere Untersuchung ergeben.

In kaltem wie in kochendem Wasser ist das oxalsaure Salz sehr schwer löslich und wird auch nur langsam in oxalsaures Ammonium und Triphenylcarbinol gespalten; rasch geht jedoch diese Umsetzung beim Kochen mit verdünnten Säuren.

Eine ätherische Lösung des Amins gibt, mit etwas Eisessig versetzt, auffallenderweise keinen Niederschlag; das entstandene essigsaure Salz bleibt gelöst und scheidet sich erst durch Verdunsten des Aethers in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 108° C. ab.

Setzt man zu der wässrigen Lösung des salzsauren Triphenylmethylamins etwas mehr als die berechnete Menge salpetrigsaures Kalium, so beginnt nach kurzer Zeit eine lebhafte Stickstoffentwicklung und reines Triphenylcarbinol scheidet sich als krystallinische Masse aus.

In rauchender Salpetersäure vom sp. G. 1,5 löst sich das freie Amin ohne Gasentwicklung leicht auf. Setzt man später Wasser zu, so erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag, der aus reinem Carbinol besteht.

Triphenylmethylamin und Benzylchlorid.

Aequivalente Mengen Triphenylmethylamin und Benzylchlorid wurden in alkoholischer Lösung 2 Tage lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wurde

der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich feine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 249° C. abschieden. Dieselben sind in Aether unlöslich, lösen sich aber sehr leicht in Alkohol, schwer in Wasser und bestehen aus dem salzsauren Salze des Triphenylmethylbenzylamins.

In der concentrirten alkoholischen Lösung dieses Salzes entsteht auf Zusatz von Platinchlorid ein dunkelgelber krystallinischer Niederschlag des Platindoppelsalzes. Derselbe löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und kann auch durch viel Aether aus dieser Lösung nicht wieder ausgefällt werden.

Ueberschüssiges Ammoniak fällt aus der Lösung des salzsauren Salzes die Base Triphenylmethylbenzylamin; dieselbe ist in Alkohol leicht löslich, krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 110° C.

Die leichte Ersetzbarkeit des Broms im Triphenylmethylbromid durch die Amidogruppe lud dazu ein, die analoge Reaktion auch mit Aminen zu versuchen.

Zunächst gelangte Anilin zur Verwendung.

Anilin und Triphenylmethylbromid.

Eine Lösung des Bromides in Benzol wurde mit Anilin versetzt und einige Minuten gelinde erwärmt; vom ausgeschiedenen bromwasserstoffsauren Anilin wurde abfiltrirt und das Filtrat zur Entfernung des Benzols und des überschüssigen Anilins mit Dampf destillirt; das Triphenylmethylanilin hinterblieb als gelbliches Harz, das nach und nach krystallinisch erstarrte. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether, wobei die Substanz in schönen, farblosen Prismen erhalten wurde, zeigte sie den Schmelzpunkt 146° C. In Alkohol lösen sich die Krystalle ziemlich schwer, sehr leicht dagegen in Benzol.